

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—79107

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 21 C 1/02

識別記号

庁内整理番号  
7371—4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月18日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑭ 廃フツ硝酸中和スラッジの利用法

① 特 願 昭55—155498

② 出 願 昭55(1980)11月4日

⑦ 発 明 者 倉地和仁  
尼崎市西長洲本通1丁目3番地  
住友金属工業株式会社中央技術  
研究所内

⑧ 発 明 者 小田照巳

尼崎市西長洲本通1丁目3番地  
住友金属工業株式会社中央技術  
研究所内

① 出 願 人 住友金属工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

④ 代 理 人 弁理士 溝上満好 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

廃フツ硝酸中和スラッジの利用法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 廃フツ硝酸中和スラッジを乾燥した後、乾燥後の該スラッジを溶銑中に添加することを特徴とする廃フツ硝酸中和スラッジの利用法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は酸洗処理後の劣化したフツ硝酸を中和処理して得られる廃フツ硝酸中和スラッジの利用法に関するものである。

通常製鉄所において、高炉で製鉄される溶銑は、その製鉄中あるいは出銑後に成分含有中の〔S〕分の低減を計るべく脱硫剤とともにほたる石等の滓化促進剤を用いて脱硫処理され、成品の品種により異なるが成品の要求品質が高度になるにつれてますます増加傾向にある低硫鋼および極低硫鋼の要求に対応しうるようなさしめている。

一方たとえばステンレス鋼の酸洗工程では、その酸洗処理にフツ硝酸を用いている。しかもその

処理後における劣化したフツ硝酸酸洗廃液(以下単に廃フツ硝酸と称する)は、その組成として下記第1表に示すように鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、フツ素(F)等の元素を含有しており、その処理法としては特別な場合を除いて、処理の容易さおよびコスト的な面から水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)による中和法がその主流を占めている。

第 1 表

成 分	硝酸イオン	フツ素イオン	Fe	Ni	Cr
濃度(%)	30~80	20~50	20~50	1~5	1~5

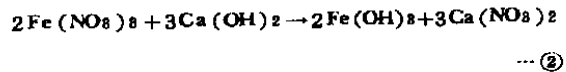
しかしながらこのようにして処理された廃フツ硝酸の中和スラッジ(以下単に中和スラッジと称する)の処理手段についてはあまり研究されておらず、一般に埋立てなどの手段に依存しているのが実状である。しかもこの埋立てに際しては、中和スラッジそのままでは上記Fe、Ni、Cr、F等の元素の溶出があるため、粘土によつて客土としたりあるいはコンクリート固化するなどの対策を

講じて処理しているのでその処理に工数がかかるのみならず非常にコスト高となつている。

そこで本発明者等は上記問題点に対処すべく種々研究・実験を行なつた結果、中和スラッジを有効に再活用することができ、しかもその成分元素であるFe、Ni、Cr、F等の元素が溶出することのない方法を見出すことができた。

すなわち本発明はCa(OH)<sub>2</sub>によつて中和処理された廃フツ硝酸の中和スラッジを乾燥させた後、乾燥後の該スラッジを脱硫剤の滓化促進剤の代替として製鉄所で製造される溶銑中へ添加することによりその溶銑中に含有する〔S〕分の脱硫を計ると同時に上記中和スラッジのFe、Ni、Cr、F等の元素の溶出を防止することを特徴とするものである。

廃フツ硝酸は水酸化カルシウムと下記反応式のごとく反応して中和される。



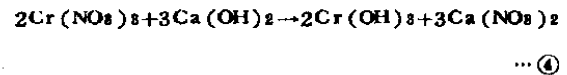
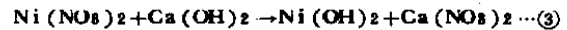
すなわち溶銑の脱硫にあたつて、通常はたる石等を脱硫剤の滓化促進剤として使用に供しており、このはたる石はその主成分がCaF<sub>2</sub>であるということは良く知られているところから上記乾燥後の中和スラッジがはたる石に代る脱硫剤の滓化促進剤として有効に利用することができ、また中和スラッジ中のFe、Ni、Cr、F等の各元素は脱硫時に生成されるスラグ中に含有して封じ込まれることとなつて溶出が防止できるものである。

なおこの場合における溶銑の脱硫手段としては、今日一般的に用いられているが外脱硫法で行なうことは言うまでもないことである。

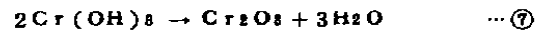
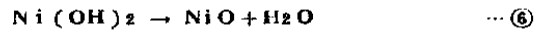
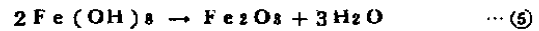
このようにCa(OH)<sub>2</sub>により中和処理された廃フツ硝酸より生成される中和スラッジを乾燥した後、乾燥後の該スラッジを脱硫剤の滓化促進剤の代替として溶銑中に添加し、この溶銑の脱硫を施すようにしたものであり、次に実施例に基づき詳細に説明してその効果を実証する。

#### 〔実施例〕

150tの溶銑に生石灰：95、コークス：2、



このようにして得られた中和スラッジをたとえばロータリキルンなどで加熱して乾燥させることで下記反応式のごとく反応して第2表に示すような成分を得ることができる。



またCaF<sub>2</sub>はそのまま折出される。

第 2 表

成 分	CaF <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
濃 度 (%)	30~60	35~50	1~3	1~4

この第2表より、本発明者等は中和スラッジを乾燥することで、乾燥後の該スラッジはその組成にフツ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)含量が高いことに着目し、これが溶銑の脱硫剤の滓化促進剤として有効に代替できうことを確認した。

乾燥後の中和スラッジ：3の配合比率をもつて複合脱硫剤となしたものを900g添加し、その溶銑の脱硫を施した。ただし、その処理時間は12分である。その結果は第3表に示すとうりである。

第 3 表

	Si	Mn	P	S
処 理 前	0.38	0.50	0.116	0.026
処 理 後	0.36	0.52	0.119	0.005

この表より明らかなごとく脱硫率が約80%という高い比率をもつて溶銑の脱硫が施されていることを認め、乾燥後の中和スラッジがはたる石の代替として有効であるということが実証できた。

また溶銑脱硫処理後におけるスラグを1tの水の中に100g装入して2時間後の溶出成分を測定する溶出試験した結果、第4表に示すごとく中和スラッジ中に含有するFe、Ni、Cr、F等の元素の溶出が防止しえていることも確認できた。

第 4 表

成 分	Fe	Ni	Cr	F
濃度 [ppm]	0.1	< 0.01	< 0.02	< 1.0

以上の説明から明らかなごとく本発明は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  により中和処理された廃フツ硝酸から生成される中和スラッジを脱硫剤の淨化促進剤の代替として溶銑に添加し、その溶銑脱硫を施すという廃フツ硝酸中和スラッジの利用法であり、このことから従来廃棄処理に依存していた中和スラッジを有効に利用し、しかも中和スラッジ中に含有する Fe、Ni、Cr、F 等の元素の溶出も防止しえるという資源の再利用、作業環境の改善など、有益なる効果が奏しえる発明である。

特許出願人 住友金属工業株式会社

代理人 溝 上 満 好

(ほか1名)

DERWENT-ACC-NO: 1982-51557E

DERWENT-WEEK: 198225

*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Recycling sludge from fluoro-nitric acid  
steel pickling bath by addn. to molten  
pig iron

INVENTOR: KURACHI K; ODA T

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL IND LTD[SUMQ]

PRIORITY-DATA: 1980JP-155498 (November 4, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 57079107 A	May 18, 1982	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 57079107A	N/A	1980JP- 155498	November 4, 1980

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57079107 A

BASIC-ABSTRACT:

In the utilisation of sludge obtained by neutralising waste

fluoronitric acid, the sludge is dried and then added to a molten pig iron. In pickling process of e.g. a stainless steel the spent waste liquid has a compsn. 30-80% nitrate; 20-50 fluorine; 20-50 Fe; 1-5 Ni, 1-5Cr. When neutralised with  $\text{Ca(OH)}_2$  and dried by heating in a rotary kiln, the sludge has the compsn. 30-60%  $\text{CaF}_2$ ; 35-50  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1-3 NiO, 1-4  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The high CaFe component is effectively used as slagging promotor of a desulphurising agent in place of fluorite for the molten pig iron.

TITLE-TERMS: RECYCLE SLUDGE FLUORO NITRIC ACID  
STEEL PICKLE BATH ADD MOLTEN PIG  
IRON

DERWENT-CLASS: M12 M24

CPI-CODES: M12-A03; M24-C01;